



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 26 759 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 23 C 16/48**  
C 23 C 16/30  
C 09 D 183/00

②1 Aktenzeichen: P 41 26 759.1  
②2 Anmeldetag: 13. 8. 91  
④3 Offenlegungstag: 18. 2. 93

DE 41 26 759 A 1

⑦1 Anmelder:  
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:  
Roth, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 8525 Uttenreuth,  
DE; Hoffmann, Klaus-Werner, Dipl.-Ing., 8521  
Weisendorf, DE

⑤4 Verfahren zur Erzeugung siliciumhaltiger organischer Schichten

⑤7 Bei einem Verfahren zur Erzeugung dünner siliciumhaltiger organischer Schichten aus der Gasphase auf einem Substrat werden organische Reste enthaltende Silane, Alkoxysilane oder Siloxane in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck mittels Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge  $< 400$  nm einer photochemischen Reaktion unterworfen, wobei die Impulsdauer 10 ps bis 1 ms, die Impulsfrequenz 1 bis 300 Hz und die mittlere Energiedichte mindestens  $1 \text{ mJ/cm}^2$  beträgt und die Bestrahlung mit einem oder mehreren Impulsen erfolgt.

DE 41 26 759 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung dünner siliciumhaltiger organischer Schichten aus der Gasphase auf einem Substrat.

5 Zur Herstellung sowohl von anorganischen als auch von organischen Schichten finden siliciumorganische Verbindungen vielfältige Verwendung. Die Herstellung dieser Schichten kann in flüssiger Phase oder aus der Gasphase erfolgen.

Zur Erzeugung anorganischer Schichten aus der Gasphase dienen thermische und photochemische CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapor Deposition), wobei Silane und Alkoxysilane eingesetzt werden. In oxidierender Atmosphäre ( $O_2$  oder  $N_2O$ ) werden dabei Schichten aus Siliciumdioxid erhalten; in reduzierender Atmosphäre ( $NH_3$  oder  $N_2H_4$ ) Schichten aus Siliciumnitrid (siehe dazu beispielsweise: "Applied Surface Science", Vol. 36 (1989), Seiten 141 bis 149, bzw. "J. Electrochem. Soc.", Vol. 119 (1972), Seiten 372 bis 376). Derartige Schichten finden in der Elektronik und Mikroelektronik Anwendung.

10 Zur Erzeugung organischer Schichten aus der Flüssigphase werden ungesättigte Siloxane nach thermischen oder photochemischen Verfahren polymerisiert (siehe dazu beispielsweise: "Adhäsion", 29. Jahrg. (1985), Nr. 10, Seiten 28 bis 35, sowie "Plaste und Kautschuk", 34. Jahrg. (1987), Nr. 5, Seiten 183 bis 190); technische Anwendung findet die Hydrolyse von Alkoxysilanen. Aus der Gasphase werden organische Schichten, ausgehend von Siloxanen, durch Plasmapolymerisation erhalten, wobei beispielsweise Hexamethyltricyclosiloxan oder Hexamethyldisiloxan eingesetzt wird (siehe dazu: "J. Appl. Polym. Sci.", Vol. 38 (1989), Seiten 605 bis 618); dieser Prozeß wird jedoch als wenig selektiv und schlecht reproduzierbar beschrieben. Bekannt ist auch die photochemische Erzeugung von Schichten, ausgehend von Diphenylsilan und Methylphenylsilan, aus der Gasphase mittels einer Quecksilber-Niederdrucklampe (siehe dazu: "Polymer Preprints", Vol. 28 (1987), Seiten 332 und 333). Hierbei ist zum Teil Quecksilber als Sensibilisator erforderlich, außerdem sind die erhaltenen Polymerfilme bräunlich gefärbt und lediglich semitransparent.

25 Aus der EP-A2-03 53 583 ist ein Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten auf Siliconbasis durch Photohärtung von Organosiloxanen bekannt. Dabei werden nicht-funktionalisierte Organosiloxane mit Alkylgruppen oder Alkyl- und Arylgruppen photochemisch mittels Impulslaserstrahlung polymerisiert und/oder vernetzt. Dieses Verfahren verläuft jedoch lediglich in der Flüssigphase, die Organosiloxane werden dazu mittels Spincoating auf ein Substrat aufgebracht. Von Nachteil ist ferner, daß hierbei Schichten in guter Qualität nur mit Schichtdicken  $> 1 \mu m$  hergestellt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art in der Weise auszugestalten, daß dünne siliciumhaltige organische Schichten hergestellt werden können, die glatt, transparent und farblos sind, wobei keine Sensibilisatoren verwendet werden sollen.

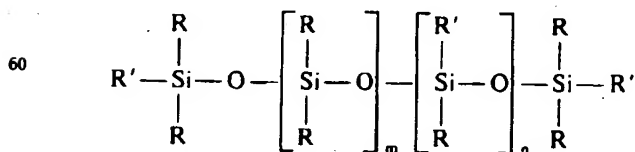
35 Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß organische Reste enthaltende Silane, Alkoxysilane oder Siloxane in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck mittels Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge  $< 400 nm$  einer photochemischen Reaktion unterworfen werden, wobei die Impulsdauer 10 ps bis 1 ms, die Impulsfrequenz 1 bis 300 Hz und die mittlere Energiedichte mindestens  $1 mJ/cm^2$  beträgt und die Bestrahlung mit einem oder mehreren Impulsen erfolgt.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die laserinduzierte Herstellung dünner und dünnster vernetzter Schichten mit Schichtdicken im nm-Bereich, d. h.  $< 1 \mu m$ . Die Herstellung dieser Schichten erfolgt aus der Gasphase mittels eines sogenannten LCVD-Prozesses (LCVD = Laser CVD), wobei Silane, Alkoxysilane und Siloxane als Ausgangsmaterialien dienen. Die siliciumhaltigen organischen Schichten werden auf einem Substrat abgeschieden, insbesondere auf Silicium- und Quarzsubstraten.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Siliciumverbindungen enthalten organische Reste. Die 45 Silane und die Alkoxysilane weisen dabei wenigstens einen Phenylrest auf, bei den Siloxanen können auch lediglich Alkylreste vorhanden sein.

Im allgemeinen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Verbindungen eingesetzt:

- Silane der Struktur  $R_n'SiR_{4-n}$ ,  
mit  $R = H, CH_3, CH=CH_2$  oder  $(CH_2)_3-X$  ( $X = OH, NH_2, COOH$  oder Glycidyl),  $R' = C_6H_5$  und  $n = 1, 2$  oder 3;
- Alkoxysilane der Struktur  $R_n'Si(OR)_{4-n}$ ,  
mit  $R = CH_3, C_2H_5$  oder  $C_6H_5$ ,  $R' = H, CH_3, C_2H_5, CH=CH_2, (CH_2)_3-X$  ( $X = OH, NH_2, COOH$  oder Glycidyl) oder  $C_6H_5$  und  $n = 1, 2$  oder 3,
- 55 wobei wenigstens ein Phenylrest ( $C_6H_5$ ) vorhanden ist;
- Siloxane der Struktur



65 mit  $R = CH_3$ ,  $R' = CH_3$  oder  $C_6H_5$  und  $m$  bzw.  $n \geq 0$ .

Beispielhaft seien folgende Verbindungen genannt:

- Silane: Phenyldimethylsilan, Phenyltrimethylsilan;
- Alkoxysilane: Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylvinyl-diethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan;
- Siloxane: Hexamethyldisiloxan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), wie Dimethyl-phenylmethyldisiloxan-Copolymer.

Die Ausgangsmaterialien, die im allgemeinen flüssig sind, gelangen aufgrund ihres Dampfdruckes oder mit Hilfe eines Trägergasstromes, wie Argon, in eine Reaktionskammer, wo die photochemische Reaktion durchgeführt wird. Diese Reaktion erfolgt durch gepulste Laserstrahlung bei einer Wellenlänge < 400 nm, vorzugsweise bei einer Wellenlänge zwischen 190 und 300 nm. Zur Bestrahlung wird insbesondere ein ArF-Excimerlaser eingesetzt. Die mittlere Energiedichte beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen bis zu 200 mJ/cm<sup>2</sup>.

Die Führung des Laserstrahls erfolgt vorteilhaft im wesentlichen parallel zum Substrat; hierbei werden flächige Abscheidungen erhalten. Die Laserbestrahlung kann aber auch schräg oder senkrecht zum Substrat erfolgen, wobei dann lokale Abscheidungen möglich sind. Bei einem senkrechten Lichteinfall kann vorteilhaft auch durch eine Maske bestrahlt werden. In diesem Fall werden dann strukturierte Schichten erhalten. Derartige Schichten können beispielsweise aber auch mittels Laserablation hergestellt werden.

Die photochemische Reaktion selbst erfolgt in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck. Als Inertgas dient dabei vorteilhaft Argon, und die Reaktion wird vorzugsweise bei einem Druck < 10 mbar durchgeführt; allgemein beträgt der Druck < 100 mbar. Die Substrattemperatur bei der Abscheidung der Schichten liegt im allgemeinen zwischen Raumtemperatur und 300°C.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt durch den LCVD-Prozeß ein Aufbau siliciumhaltiger organischer Schichten in Form eines Siliconnetzwerkes. Dabei bleiben die an die Siliciumatome gebundenen organischen Gruppen der Ausgangsmaterialien gezielt erhalten. Im Gegensatz dazu werden bei der Herstellung anorganischer Siliciumschichten, wie SiO<sub>2</sub>, die eingesetzten Siliciumverbindungen zersetzt, d. h. die an die Siliciumatome gebundenen organischen Gruppen werden abgespalten.

Das Wachstum der auf dem Substrat aufwachsenden Schichten, das mit einer submonomolekularen Belegung beginnt, kann durch Reflektivitätsmessungen verfolgt werden, wobei mittels Ellipsometrie die Wachstumsrate und der Brechungsindex bestimmt werden können. Die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten erfolgt mittels IR- und UV-Spektroskopie. Die IR-Spektren zeigen dabei eine von der Substrattemperatur abhängige Lage und Form der Banden der Si-O- und C-H-Schwingungen.

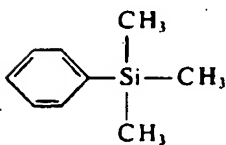
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten dünnen Schichten können vorteilhaft als Membranschichten für die Sensorik verwendet werden. Ferner können diese Schichten als Oberflächenbeschichtung für implantierbare Elektroden dienen sowie als dielektrische Schichten, wie Passivier- und/oder Isolierschichten für Halbleiterbauelemente und elektronische Schaltungen.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

##### Bestrahlung eines Silans

##### Phenyltrimethylsilan der Struktur



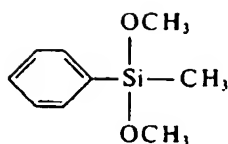
wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 10 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht parallel zum Substrat, wobei der Fokus — in Strahlrichtung gesehen — kurz vor oder nach dem Substrat liegt. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193$  nm), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20$  Hz, mittlere Energie  $E = 10$  mJ, Pulsdauer  $t_1 = 23$  ns, Bestrahlungsdauer  $t_2 = 36$  min. Die Abscheidung erfolgt auf einem Siliciumsubstrat bei einer Substrattemperatur von 150°C.

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 102 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,565 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,490).

#### Beispiel 2

##### Bestrahlung eines Alkoxysilans

##### Phenylmethyldimethoxysilan der Struktur



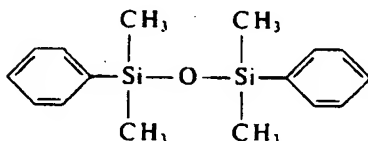
wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 5 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht senkrecht zum Substrat. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193$  nm), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20$  Hz, mittlere Energiedichte  $E = 30$  mJ/cm<sup>2</sup>, Pulsdauer  $t_1 = 23$  ns, Bestrahlungsdauer  $t_2 = 8$  min. Die Abscheidung erfolgt auf einem Siliciumsubstrat, wobei das Substrat Umgebungstemperatur aufweist.

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 385 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,362 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,469).

### Beispiel 3

#### Bestrahlung eines Siloxans

1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan der Struktur



wird in einer Vakuumapparatur bei einem Druck von 5 mbar in einer Argonatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt mit fokussiertem Laserlicht parallel zum Substrat, wobei der Fokus — in Strahlrichtung gesehen — kurz vor oder nach dem Substrat liegt. Zur Bestrahlung dient ein ArF-Excimerlaser ( $\lambda = 193$  nm), wobei folgende Bestrahlungsparameter eingehalten werden: Frequenz  $\gamma = 20$  Hz, mittlere Energie  $E = 6,3$  mJ, Pulsdauer  $t_1 = 23$  ns, Bestrahlungsdauer  $t_2 = 33$  min. Die Abscheidung erfolgt auf einem Quarzsubstrat bei einer Substrattemperatur von 150°C.

Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 104 nm erhalten. Diese Schicht weist einen Brechungsindex von 1,542 auf (Brechungsindex des Ausgangsmaterials: 1,518).

Vergleichbare Ergebnisse werden auch erhalten, wenn Hexamethyldisiloxan oder 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan als Ausgangsmaterial verwendet wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung dünner siliciumhaltiger organischer Schichten aus der Gasphase auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß organische Reste enthaltende Silane, Alkoxysilane oder Siloxane in einer Inertgasatmosphäre unter vermindertem Druck mittels Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge < 400 nm einer photochemischen Reaktion unterworfen werden, wobei die Impulsdauer 10 ps bis 1 ms, die Impulsfrequenz 1 bis 300 Hz und die mittlere Energiedichte mindestens 1 mJ/cm<sup>2</sup> beträgt und die Bestrahlung mit einem oder mehreren Impulsen erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Silane der Struktur  $R_n'SiR_{4-n}$  eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:

$R = H, CH_3, CH=CH_2$  oder  $(CH_2)_3-X$ ,

mit  $X = OH, NH_2, COOH$  oder  $O-CH_2-CH-CH_2$  (Glycidyl),

$R' = C_6H_5$  und

$n = 1, 2$  oder 3.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkoxysilane der Struktur  $R_n'Si(OR)_{4-n}$  eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:

$R = CH_3, C_2H_5$  oder  $C_6H_5$ ,

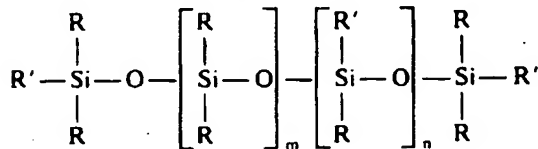
$R' = H, CH_3, C_2H_5, CH=CH_2, (CH_2)_3-X$  oder  $C_6H_5$ ,

mit  $X = OH, NH_2, COOH$  oder  $O-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH-CH_2}}$  (Glycidyl), und

$n = 1, 2$  oder  $3$ ,

wobei wenigstens ein Phenylrest ( $C_6H_5$ ) vorhanden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Siloxane der Struktur



eingesetzt werden, wobei folgendes gilt:

$R = CH_3$ ,

$R' = CH_3$  oder  $C_6H_5$  und

$n$  bzw.  $m \geq 0$ .

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Impulslaserstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 190 und 300 nm verwendet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die photochemische Reaktion in einer Argonatmosphäre durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die photochemische Reaktion bei einem Druck  $< 10$  mbar durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Impulslaserstrahlung im wesentlichen parallel zum Substrat geführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Maske bestrahlt wird.

10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten dünnen Schichten als Membranschichten für die Sensorik.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**